



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01042301 A

(43) Date of publication of application: 14.02.89

(51) Int. Cl.

C01B 3/38

// C01B 3/50

(21) Application number: 62197058

(22) Date of filing: 06.08.87

(71) Applicant: CHIYODA CORP

(72) Inventor: UCHIDA MASAKATSU  
IOKA MASAYOSHI

## (54) PRODUCTION OF HYDROGEN

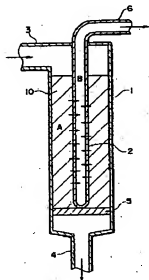
## (57) Abstract

**PURPOSE:** To produce hydrogen at low cost and high reaction rate at low temp. with a small apparatus without requiring a separation stage by using hydrocarbons for a source of  $H_2$  and carrying out generating reaction of  $H_2$  in a reaction chamber constructed with an  $H_2$ -permselective material for a part of the partition wall.

**CONSTITUTION:** A reaction chamber A is constituted of an external pipe 1 having an internal pipe 2 consisting of an  $H_2$ -permselective material having a catalyst supporting plate 5 at the bottom and consisting primarily of  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ , or  $SiCN$ , etc., and having 1W15% porosity, permitting its internal space to function as a hydrogen separating chamber B, and packing a catalyst 10 between the internal wall of the external pipe 1 and the external wall of the internal pipe 2. Hydrocarbons for the  $H_2$  source and steam are introduced through a gas introducing pipe 3, and allowed to react by heating the reaction chamber A from outside in a heating furnace, etc.  $H_2$  in the reaction product is permeated through the  $H_2$ -permselective material which constructs the pipe wall of the internal pipe 2 and transferred to the  $H_2$  separating chamber B, and discharged to the outside

through a gaseous  $H_2$  discharging pipe 6. On one hand, by-products such as  $CO$ ,  $CO_2$ , etc., in the reaction chamber are discharged from a discharging pipe 4.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&amp;Japio



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-42301

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月14日

C 01 B 3/38  
C 01 B 3/508518-4G  
8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

## ⑮ 発明の名称 水素の製造方法

⑯ 特 願 昭62-197058

⑰ 出 願 昭62(1987)8月6日

⑱ 発明者 内田 昌克 神奈川県横浜市栄区大山町44-17  
 ⑱ 発明者 井岡 政禎 神奈川県横浜市緑区白山町1429-2  
 ⑲ 出願人 千代田化工建設株式会社 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号  
 ⑳ 代理人 弁理士 池浦 敏明 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

## 水素の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 炭化水素を水素源として用いる水素の製造方法において、該水素発生反応を、隔壁の少なくとも一部を水素選択透過性材料で形成した反応室内で行なうとともに、該隔壁を通過した水素を回収することを特徴とする水素の製造方法。

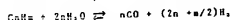
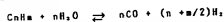
## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明は炭化水素を水素源として用いる水素の製造方法の改良に関するものである。

## 〔従来技術〕

炭化水素を水素源として用いる水素の製造方法はよく知られており、例えば、次の反応によって水素は製造される。



このような水素製造反応は、大きな吸熱を伴う

反応で、高い温度ほど平衡反応的に有利であり、通常、800℃以上の高温で実施されている。しかも、このような反応により得られる反応生成ガス中の水素濃度は低く、大量の水素を得るためには、反応装置を大型にする必要があった。

以上のように従来の水素製造法は、多量の高温熱エネルギーを要する上に、装置効率が低く、必然的に水素製造コストが高くなるという欠点を有していた。

## 〔目的〕

本発明は、従来の水素製造法に見られる前記欠点を克服することを目的とする。

## 〔構成〕

本発明によれば、炭化水素を水素源として用いる水素の製造方法において、該水素発生反応を、隔壁の少なくとも一部を水素選択透過性材料で形成した反応室内で行なうとともに、該隔壁を通過した水素を回収することを特徴とする水素の製造方法が提供される。

次に本発明を図面により説明する。第1図は本

発明で用いる反応装置の1つの実施例についての説明断面図であり、外管1内に内管2が挿入された構造内を有している。外管1内には触媒10が充填され、反応室Aを構成する。内管2の内部は空間で、水分分離室Bを構成する。外管1の底部には触媒支持板5が設けられ、このものはガスが通過し得るように、多孔板で形成されている。また、内管2は、外管内に複数本配設することができ、その数はできるだけ多い方が好ましい。

本発明においては、内管2は、水分回収用の分離室Bを構成し、その管壁は反応室Aと水分分離室Bとの間の隔壁を構成する。本発明においては、この隔壁(内管壁)を水分選択透過性材料を用いて形成する。本発明で用いる水分選択透過性材料とは、水分を選択的に通過する材料を意味する。このようなものとしては、従来公知のもの、例えば、パラジウム膜等の水分透過性金属膜や、アルミナ焼結膜等の水分透過性セラミックス膜を多孔性セラミック板に支持させた材料が用いられる。

本発明においては、水分選択透過性材料として

間の隔壁は、必ずしもその全部を水分選択透過性材料で形成する必要はなく、その一部のみを水分選択透過性材料で形成することができる。また、水分生成反応を促進させる触媒金属、例えば白金、レニウム等を内管2の材料の表面にコーティングさせるか、又は材料内部に含浸等により含有させ、水分生成反応を促進させることもできる。この場合、充填した触媒と併用してもよいし、反応条件によっては、充填触媒を省略してもよい。

前記した如き反応装置を用いて水分の製造を行うには、外管1に連結するガス導入管3より、炭化水素と水蒸気を導入する。この場合、外管1は、加熱炉等により外部から加熱する。導入された炭化水素と水蒸気は、反応室A内において反応し、水分、一酸化炭素、二酸化炭素等が生成される。また、この反応で生成した水分は、内管2の管壁が水分選択透過性材料で形成されていることから、その内管壁を選択的に通過して内管2内に移行する。即ち、反応室A内において生成した水分ガスは、反応生成ガス中から、選択的にかつ連続的に

は、特に、炭化水素、炭化水素又は炭化水素を主成分とする材料を用いるのが好ましい。このような材料は耐熱性及び機械的強度にすぐれ、さらに耐腐食性にもすぐれている。本発明者らの研究によれば、気孔率が1~15%、好ましくは3~10%の材料が良好な水分の選択透過性を示すことが見出された。このような材料は、炭化水素、炭化水素及び炭化水素の中から選ばれる少なくとも1種の材料の微粉末(平均粒径200 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、0.5~50 $\mu\text{m}$ )を用い、次の工程により製造することができる。

- (1) 混合捏合工程
- (2) 予圧工程
- (3) 加圧成形工程
- (4) 焼結工程
- (5) 焼結工程

前記のようにして水分選択透過性材料を得る場合、その気孔率の調整は、使用する微粉末の粒径、及び焼結温度等を適当に選んで行う。

本発明においては、反応室Aと水分分離室Bとの

反応系外へ分離される。従って、このような反応においては、生成する水分が連続的に系外へ分離されることから、反応は、熱力学的平衡の制約を受けず、反応率を著しく高くすることができ、理論的には100%の反応率も可能となる。また、このような高反応率で反応を行うことによって、装置効率を著しく高めることができ、従来の装置に比べ、反応装置は著しく小型のものですむという大きな利点が得られる。さらに、反応は非常に円滑に進むことから、反応温度としては従来よりも著しく低い温度の使用が可能となり、熱エネルギーの利用にも非常に有利になる。

前記の反応によって得られた水分は、内管2の水分ガス排出管6から排出され、一方、反応により生成した一酸化炭素及び炭酸ガス等の副生物は外管1の排出管より排出される。この場合、内容2は減圧にするのが好ましい。

本発明においては、前記のように、反応により生成した水分は分離された高純度水分として回収されるので、従来必要とされた水分と他の成分と

の分離工程は不要になる。従って、本発明の方法は、極めてプロセス経済性の高いものである。

以上、本発明を炭化水素と水蒸気との反応による水素の製造について説明したが、本発明の原理は炭化水素を水素源として用いる他の水素の製造法にも適用されるものであり、このような水素製造法としては、例えば、炭化水素と水蒸気と酸素を反応させる方法、炭化水素と酸素との反応、等が含まれる。また、本発明で用いる装置は、図面に示した如きもの他、内管内で反応を行わせ、外管側へ水素を分離回収する構造のものとすることもできる。

#### 〔効果〕

本発明は、炭化水素を原料とする水素の製造法において、従来不可能とされていた反応率 100% の反応を行わせることが可能であり、しかも反応生成物である水素と他の副生物とは既に分離された状態で得られるので、反応生成物の分離工程も必要とされない。従って、全体の水素製造装置は非常に小型化される利点がある。その上、本発明

では、反応は従来よりも低温で、例えば 400～600℃ で行うことができるので、熱エネルギー的にも非常に有利である。

以上のように、本発明は水素製造法としては画期的な方法であり、著しく高められたプロセス効率及び装置効率で水素を製造することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の方法を実施する場合に用いられる反応装置の1例についての説明断面図である。

1…外管、2…内管、10…触媒、A…反応室、B…水素分離室。

特許出願人 千代田化工建設株式会社

代理人 井理士 池浦敏明

(ほか1名)

